

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 10 月 7 日 (07.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/085145 A1(51) 国際特許分類⁷: B32B 15/08, C23C 26/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010087

(22) 国際出願日: 2003 年 8 月 7 日 (07.08.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-87950 2003 年 3 月 27 日 (27.03.2003) JP

〒293-8511 千葉県 富津市 新富 2 0-1 新日本製鉄株式会社 技術開発本部内 Chiba (JP). 濱田 健 (HAMADA, Takeshi) [JP/JP]; 〒293-8511 千葉県 富津市 新富 2 0-1 新日本製鉄株式会社 技術開発本部内 Chiba (JP). 久保 祐治 (KUBO, Yuji) [JP/JP]; 〒293-8511 千葉県 富津市 新富 2 0-1 新日本製鉄株式会社 技術開発本部内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒105-8423 東京都 港区 虎ノ門 三丁目 5 番 1 号 虎ノ門 3 7 森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CA, CN, KR, SG, US.

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日本製鉄株式会社 (NIPPON STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-8071 東京都 千代田区 大手町 二丁目 6 番 3 号 Tokyo (JP).

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 河上 桂子 (KAWAKAMI, Keiko) [JP/JP]; 〒293-8511 千葉県 富津市 新富 2 0-1 新日本製鉄株式会社 技術開発本部内 Chiba (JP). 山田 紀子 (YAMADA, Noriko) [JP/JP];

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: STAINLESS-STEEL FOILS WITH INORGANIC/ORGANIC HYBRID FILM COATING

(54) 発明の名称: 無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔

(57) Abstract: A stainless-steel foil with inorganic/organic hybrid film coating, characterized by comprising a stainless-steel foil base coated on one or both sides with an inorganic/organic hybrid film which has a skeleton having an inorganic three-dimensional network structure mainly comprising siloxane bonds and in which at least one of the crosslinking oxygen atoms of the skeleton has been replaced with an organic group and/or hydrogen atom. Also provided is a stainless-steel foil with inorganic/organic hybrid film coating which is a stainless-steel foil coated with two or more inorganic/organic hybrid films mainly comprising siloxane bonds, characterized in that at least part of the silicon atoms constituting each inorganic/organic hybrid film are chemically bonded to one or both of an organic group and hydrogen, provided that the uppermost layer of the inorganic/organic hybrid films may be an inorganic SiO₂ film, and that any adjacent two of the inorganic/organic hybrid films (including the inorganic SiO₂ film) differ in composition.(57) 要約: シロキサン結合を主とする無機の三次元網目構造を骨格とし、該骨格の架橋酸素の少なくとも一個を有機基および/または水素原子で置換した無機有機ハイブリッド膜がステンレス箔基材の片面または両面に被覆されることを特徴とする無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔。また、シロキサン結合を主体とする複数の無機有機ハイブリッド膜で被覆されたステンレス箔であって、前記各無機有機ハイブリッド膜を構成する Si の少なくとも一部が有機基又は水素の一方又は双方と化学結合しているが、前記複数の無機有機ハイブリッド膜のうち最上層は無機 SiO₂ 膜であってもよく、前記複数の無機有機ハイブリッド膜 (無機 SiO₂ 膜を含む) の隣接する膜どうしの組成が異なることを特徴とする無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔。

明 細 書

無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔

発明の技術分野

本発明はゾルゲル法により作製された絶縁性等の機能を有する無機有機ハイブリッド膜で被覆されたステンレス箔、特に複数層からなる無機有機ハイブリッド膜（シリカ系薄膜）で被覆したステンレス箔に関するものである。

背景技術

電気絶縁性基材材料は、I C基板、センサー基板、太陽電池基板、電極基板等を使用され、電子・電気産業に欠かせない材料になっている。

電気絶縁性基材材料は、今後、用途の多様化とともに、耐熱性、硬度、強度が求められる。さらに製品の小型化、軽量化が必須である一方でその構造は複雑化するため、薄い材料、軽い材料、加工性の良い材料が求められている。ステンレス箔に絶縁膜をコーティングしたものはこのようなニーズに対応し得る可能性があると考えられる。

従来、基材の上に樹脂層を形成した材料などがあったが、樹脂層の耐熱性、硬度、強度の面で問題があった。また、ステンレス鋼板の上にプラズマCVDにより SiO_2 、 SiN などのセラミックスを成膜した材料（特開平6-306611号公報）や、ステンレス箔の上に TiN 、 TiC 、 TiO_x などのセラミックスをイオンプレーティングで成膜した材料（特開平6-322516号公報）が開示されている。しかし、被覆膜がセラミックス膜すなわち無機材

料である場合、耐熱性、硬度、強度は優れているが可撓性が十分で無いため、可撓性を有する基材の上に成膜した場合に、該基材上のセラミックス膜にクラックが発生し易く、これが原因で絶縁性が保持されない等の問題が生じると共に、クラックの発生部位に生じる応力が原因で膜がステンレス箔から剥離することさえあった。

さらに、樹脂、ステンレス鋼、ガラスの基材の上にポリシラザン含有塗布液を塗布し基材上にシリカ膜を形成する方法（特開 2001-111076 号公報）が開示されているがステンレス鋼やガラスを基材にした場合、基材自体の加工性が良くない。

また、たとえば特開昭 61-003474 号公報には、太陽電池用金属基板においては大きさ $1.0\ \mu\text{m}$ 以上の介在物がある場合には金属基板と最外面の電極が短絡し、太陽電池の致命的欠陥になる等、基板の平坦性の重要性が示されているが、ドライプロセスを用いる成膜方法は表面の粗さに追従して膜が堆積するので材料表面に十分な平坦性が得られない可能性がある。

そこで、本発明の第 1 の目的は、広く、上記の従来技術における問題点を解決し、耐熱性、加工性、平坦性、可撓性、絶縁性に優れた無機有機ハイブリッド膜で被覆したステンレス箔を提供することである。

また、電気絶縁性基板材料は、近年、最終製品の小型化・軽量化に伴って、薄く、軽く、加工性の良い電気絶縁性基板材料が求められるようになってきている。

例えば、可とう性のある薄膜太陽電池では、ガラス等の支持基板の上にポリイミド等の樹脂を塗布し、これを硬化させた上に、アモルファス太陽電池の各層を積層し、最後に水中に浸漬して、支持基板から樹脂と共にアモルファス太陽電池の層を剥離させることが行われている。一般的に用いられているポリイミドの場合、イミド化

反応を完全に進ませた膜にすると、支持基板からの剥離が困難になる。低温で熱処理すると剥離は簡単になるが、イミド化が不十分になるため、アモルファスシリコンの形成時にアウトガスが発生して、アモルファスシリコンの膜質を劣化させたり、吸水性が高くなり、信頼性が低下したりする。このように、剥離タイプは、剥離性と信頼性が表裏一体になっており、実用上の大きな課題になっている。

可とう性薄膜太陽電池のもう一つのタイプとして、金属箔の上に絶縁性の高いポリイミド塗料等の有機樹脂塗料を塗布したものを使用する例がある（特開 2001-127323 号公報）。しかしながら、有機樹脂は太陽電池セル形成時の 200～350℃ の熱処理で劣化するものが多い。ポリイミドのように耐熱性が高い有機樹脂の場合でも、熱膨張係数が無機材料に比べて大きいため、冷却時、形成した太陽電池セルにクラック等を生じさせて、発電効率を低下させる。このため、シリコン系の可とう性のある薄膜太陽電池では、耐熱性が高く、熱膨張係数が小さい絶縁材料で被覆した金属箔が望まれている。絶縁性としては、太陽電池基板等の場合 $M\Omega \cdot cm^2$ オーダーである。

また、発電効率が高いことで知られる化合物半導体薄膜系の太陽電池においても、近年、大面積化、低コスト化が望まれており、ロール・トゥ・ロール方式に適したステンレス箔上にセルを形成することが検討されている（太陽光発電技術検討会資料、p 5～6、平成 14 年 6 月 7 日）。太陽電池のセルを集積して各ユニットセルを直列接続するには、ステンレス箔上に絶縁膜を形成し、その上に下部電極を成膜して、Cu-In-Ga-Se 系等の半導体膜を積層することになる。ここで求められる絶縁膜の特性であるが、半導体膜の作製時には 500～600℃ に基板温度を上げて蒸着をしたり

、スパッタ後に500～600℃で熱処理を行ったりする必要があるので、高耐熱性が必要である。ステンレス鋼板の上にプラズマCVDによりSiO₂、SiN等のセラミックスを成膜した材料（特開平6-306611号公報）や、ステンレス箔の上にTiN、TiC、TiO_x等のセラミックスをイオンプレーティングで成膜した材料（特開平6-322516号公報）が開示されている。しかし、絶縁膜がセラミックス膜、即ち無機材料である場合、耐熱性は優れているが可とう性が十分でないため、可とう性を有する基材の上に成膜した場合、基材上のセラミックス膜にクラックが発生し易く、これが原因で絶縁性が保持されない等の問題が生じると共に、クラックの発生部位に生じる応力が原因で、膜がステンレス箔から剥離することさえあった。また、ゾルゲル法等の成膜方法では、厚膜化に伴うクラックの発生のため、太陽電池基板に要求される $M\Omega \cdot cm^2$ の絶縁性を確保するのに必要な膜厚が得られないことも多い。一方、ポリイミド等の有機樹脂系の絶縁膜では耐熱性が全く足りない。さらに、化合物半導体系の太陽電池では、下部電極として通常Mo金属が用いられているが、Moは熱膨張係数の大きい有機系材料との密着性が極めて悪いという問題があった。

そこで、本発明の第2の目的は、特に、耐熱性、 $1M\Omega \cdot cm^2$ オーダーの絶縁性、デバイス層との密着性を兼ね備えさせるために、複数の無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔を提供することである。

発明の開示

本発明は、以下のような手段を用いて本発明の目的を達成する。

（1）シロキサン結合を主とする無機の三次元網目構造を骨格とし、該骨格の架橋酸素の少なくとも一個を有機基および／または水

素原子で置換した無機有機ハイブリッド膜であって、該膜中の水素濃度 $[H]$ (mol/l) とシリコン濃度 $[Si]$ (mol/l) の比 $[H] / [Si]$ が $0.1 \leq [H] / [Si] \leq 10$ を満足する無機有機ハイブリッド膜がステンレス箔基材の片面または両面に被覆されてなることを特徴とする無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔。

(2) 前記有機基がアルキル基、アリール基、水酸基、カルボキシル基、アミノ基から選ばれる1種以上である上記(1)記載の無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔。

(3) 前記無機有機ハイブリッド膜表面の平均粗度 R_{af} が $R_{af} \leq 0.02 \mu\text{m}$ を満足する上記(1)、または(2)記載の無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔。

(4) 前記無機有機ハイブリッド膜の厚さ T_f が、 $0.05 \mu\text{m} \leq T_f \leq 5 \mu\text{m}$ を満たす上記(1)～(3)のいずれか一項記載の無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔。

(5) 前記無機有機ハイブリッド膜の厚さ T_f 及びステンレス箔基材の厚さ T_s が、 $T_f \leq T_s / 20$ を満たす上記(1)～(4)のいずれか一項記載の無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔。

(6) 前記無機有機ハイブリッド膜の厚さ T_f 及び前記ステンレス箔基材の表面の平均粗度 R_{as} が、 $R_{as} \leq T_f / 2$ を満たす上記(1)～(5)のいずれか一項記載の無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔。

(7) シロキサン結合を主体とする複数の無機有機ハイブリッド膜で被覆されたステンレス箔であって、前記各無機有機ハイブリッド膜を構成する Si の少なくとも一部が有機基又は水素の一方又は双方と化学結合しているが、前記複数の無機有機ハイブリッド膜のうち最上層は無機 SiO_2 膜であってもよく、前記複数の無機有機

ハイブリッド膜（無機 SiO_2 膜を含む）の隣接する膜どうしの組成が異なることを特徴とする無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔。

（８）前記複数の無機有機ハイブリッド膜の内、上部の無機有機ハイブリッド膜の熱膨張係数が下部の無機有機ハイブリッド膜の熱膨張係数より小さい上記（７）記載の無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔。

（９）最上部の膜が SiO_2 膜である上記（７）または（８）記載の無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔。

（１０）最上部の無機有機ハイブリッド膜が、その膜を構成する Si の少なくとも一部が水素と結合しているが有機基と結合していない無機有機ハイブリッド膜である上記（７）または（８）記載の無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔。

（１１）前記最上部の無機有機ハイブリッド膜の H / Si のモル比が １．０ 以下である上記（７）～（１０）のいずれか １ 項に記載の無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔。

（１２）前記最上部の無機有機ハイブリッド膜が $0.5 \mu\text{m}$ 以下の厚さを有する上記（７）～（１１）のいずれか １ 項に記載の無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔。

（１３）前記複数の無機有機ハイブリッド膜の内、最下部の無機有機ハイブリッド膜が、その膜を構成する Si の少なくとも一部が炭素数 １～４ のアルキル基と結合している無機有機ハイブリッド膜である上記（７）～（１２）のいずれか １ 項に記載の無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔。

（１４）前記アルキル基がメチル基である上記（１３）記載の無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔。

（１５）前記最下部の無機有機ハイブリッド膜のメチル基 $/ \text{Si}$

のモル比が 0.2 以上 1.0 以下である上記 (14) 記載の無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔。

(16) 前記最下部の無機有機ハイブリッド膜が 0.5 ~ 5 μm の厚さを有する上記 (7) ~ (15) のいずれか 1 項に記載の無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔。

(17) 小さい熱膨張係数を有する最上部の無機有機ハイブリッド膜と大きい熱膨張係数を有する最下部の無機有機ハイブリッド膜の間にさらに中間の熱膨張係数を有する無機有機ハイブリッド膜を有する上記 (7) ~ (16) のいずれか 1 項に記載の無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔。

発明の実施の形態

本発明は、第 1 の側面で広く無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔を提供し、第 2 の側面で特に、耐熱性、 $1\text{M}\Omega \cdot \text{cm}^2$ オーダーの絶縁性、デバイス層との密着性を兼ね備えた複数の無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔を提供するものである。

本発明の第 1 の側面は、ゾルゲル法を用いて作製された適量の有機基を含有する無機有機ハイブリッド膜をステンレス箔基材の片面または両面に被覆することで、耐熱性、加工性、平坦性、絶縁性等に優れたステンレス箔が得られる事を見出し、かかる知見に基づいて完成したものである。

本発明で用いられるステンレス箔基材は、工業的に生産されるものであり、厚さ T_s が $100\mu\text{m}$ 以下のものであれば良いが、 $10 \sim 100\mu\text{m}$ であることが好ましく、更に $20 \sim 100\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。箔の厚み T_s が $100\mu\text{m}$ 超であると、箔としての可撓性が望めなくなるとともに、箔の大きな特徴である軽量化のメリットを失うこととなる。しかしながら、厚み T_s が 10

μm より薄いステンレス箔基材は、ハンドリングに際していわゆる折れが非常に入り易くなり、工業的なプロセスになじみにくいと共に、基板としての強度が低下して使用に際しての信頼性に問題が生じる。更に、これほど薄いステンレス箔基材は工業的な観点からはそもそも高価なものとならざるを得ない。

なお、本発明で用いられるステンレス箔基材の厚み T_s は接触式のいわゆるマイクロメーターを用いて測定することが出来る。

本発明で用いられるステンレス箔基材のマクロな平坦性、即ち、平面上にその箔を広げて設置したときにその平面と箔との間に隙間がどれくらい出来るかについては、特に制限は無く、ゾルを均一にコーティングする際の障害とならなければ良く、更に、本発明の無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔を基板等として用いる場合に不都合を生じなければ良い。

本発明で用いられるステンレス箔基材の表面は、室温、空气中で生成する極薄のいわゆる自然酸化膜で被覆されているが、化学的処理を施す必要はない。ただし、該ステンレス箔基材の表面に、特別な目的で例えば、表面酸化、干渉色付与、特殊な凹凸の付与等の表面修飾を施してあっても良い。ただし、これらの表面修飾はゾルのコーティングにおいて、液体であるゾルとの十分な濡れ性が確保される事と、無機有機ハイブリッド被膜とステンレス箔表面との密着性に問題を生じない事が必要である。

本発明の無機有機ハイブリッド被膜は、シリカ系の無機有機ハイブリッド材で出来ていることが必要である。シリカ系の膜は原料が安価であり、膜の高い絶縁性が得られやすい。無機有機ハイブリッド材とは、三次元網目構造状に発達したシロキサン結合を主骨格とした無機骨格を有し、該骨格の架橋酸素の少なくとも1個が有機基および／または水素原子で置換されたものである。

本発明の無機有機ハイブリッド被膜の特性は、膜中に含有される水素原子の濃度 $[H]$ (mol/l) とシリコン原子の濃度 $[Si]$ (mol/l) の割合により、変化する。 $[H]$ とは Si 原子に結合している有機基から由来する。 $[Si]$ とは無機成分であるシリカ骨格中の Si 原子に由来する。したがって、この $[H]$ (mol/l) と $[Si]$ (mol/l) の比 $[H]/[Si]$ を制御することにより、被膜の特性を制御できる。この $[H]/[Si]$ の値は化学分析、あるいはX線光電子分光法 (XPS) 等の機器分析によって測定できる。

水素濃度 $[H]$ (mol/l) とシリコン濃度 $[Si]$ (mol/l) の比 $[H]/[Si]$ は、 $0.1 \leq [H]/[Si] \leq 10$ であることが必要である。 $0.1 \leq [H]/[Si] \leq 10$ であるとき、ステンレス箔のように高度な加工性が要求される基材に対しても、良好な可撓性による耐クラック性、高硬度、耐熱性、密着性、絶縁性が得られる。 $0.1 > [H]/[Si]$ の場合は十分な耐クラック性、絶縁性が確保できない。絶縁性が確保出来ない理由は、膜の形成時に微小クラックが多数発生するためであると考えられる。逆に $[H]/[Si] > 10$ の場合は十分な耐熱性、硬度が確保できない。 $0.3 \leq [H]/[Si] \leq 3$ が好ましい。

この様に、 $[H]/[Si]$ の値によって膜の特性が変わる理由は明確ではないが、有機基または水素原子には可撓性や耐クラック性の付与を行う働きがある一方、その割合が多すぎた場合にはハイブリッド膜に耐熱性や化学的安定性を付与するものと考えられる無機成分であるシリカ骨格の形成が不十分となるために、この様な限定された範囲でしか、ステンレス箔の被覆膜として十分な性能を発揮出来ないと推測される。

本発明の無機有機ハイブリッド被膜は、シロキサン骨格を修飾す

る有機基がアルキル基、アリール基、水酸基、カルボキシ基、アミノ基から選ばれる一つまたは複数であること好ましい。シロキサン骨格を修飾する有機基としてさらに好ましくは炭素数1から5までのアルキル基およびその置換体、または炭素数6から10までのアリール基およびその置換体などがあげられる。アリール基は、N、SまたはOを含む複素環であってもよいが特にフェニル基またはその置換体の場合、耐熱性および膜強度が共に高い無機有機ハイブリッド被膜が得られる。ただしシロキサン骨格を修飾する有機基が有機重合可能なビニル基、エポキシ基などの場合は、無機のシロキサン骨格に加えて有機の骨格も形成されるので、耐熱性が低下する。

本発明の無機有機ハイブリッド被膜は、無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔の優れた性能を損なわない限りにおいては、不純物を含むものであってもまた、膜形成時の反応を制御する目的で化合物が添加されたものであってもよい。さらに、B、Al、Ge、Ti、Y、Zr、Nb、Ta等から選ばれる一種類以上の金属元素または半金属元素Mのアルコキシドおよび／またはオルガノ金属アルコキシドを含んでいてもよい。

本発明における無機有機ハイブリッド被膜表面の平均粗度 $R_{a f}$ は、 $R_{a f} \leq 0.02 \mu m$ を満足する事が好ましく、この範囲において、 $1 \mu m$ 以下のパターンニング、すなわち本発明の無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔の上に $1 \mu m$ 以下の厚さで金属や半導体の膜を精度良く積層することが可能となる。より好ましくは、 $R_{a f} \leq 0.01 \mu m$ である。

本発明の無機有機ハイブリッド被膜の厚さ T_f は、 $0.05 \mu m \leq T_f \leq 5 \mu m$ を満たすことが好ましい。この条件において、無機有機ハイブリッド被膜がステンレス箔基材を均一に覆うことが容易

となり、耐クラック性と絶縁性にも問題が出なく、さらに、ステンレス箔基材のマクロな平坦性が損なわれない。 T_f が $0.05\mu m$ より薄い場合には、無機有機ハイブリッド被膜がステンレス箔基材を均一に覆わなくなる可能性が出てくると同時に、被膜の絶縁性が低くなる。 T_f が $5\mu m$ より厚い場合、被膜にクラックが入りやすくなる。より好ましくは、 $0.5\mu m \leq T_f \leq 2\mu m$ である。

本発明の無機有機ハイブリッド被膜の厚み T_f は、本発明の無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔をエポキシ樹脂に包埋した後に、機械研磨と収束イオンビームを用いて薄片化して、その断面を透過型電子顕微鏡（TEM）もしくは走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて観察することによって測定することが出来る。また球面研磨法等により求めることも出来る。

本発明の無機有機ハイブリッド被膜の厚さ T_f とステンレス箔基材の厚さ T_s は、 $T_f \leq T_s / 20$ を満たすことが好ましい。 $T_f > T_s / 20$ の場合には、ステンレス箔のマクロな平坦性が損なわれる。これは、ステンレス箔基材が被膜の厚みに対して十分に厚く無いために、膜を形成する際に膜が収縮しようとして生じる応力に抗しきれずに変形してしまうためと考えられる。より好ましくは、 $T_f \leq T_s / 40$ である。

本発明で用いられるステンレス箔基材の表面の平均粗度 $R_{a s}$ は、無機有機ハイブリッド被膜の厚み T_f に対して、 $R_{a s} \leq T_f / 2$ を満足することが望ましく、 $R_{a s} \leq T_f / 10$ を満足することが更に望ましい。本発明の無機有機ハイブリッド被膜は、ゾルゲル法により形成されるため、 $R_{a s} \leq T_f / 2$ を満足することで、無機有機ハイブリッド被膜表面の平均粗度 $R_{a f}$ が非常に小さくなる。更に $R_{a s} \leq T_f / 10$ を満足すれば、さらに無機有機ハイブリッド被膜の厚みの均一性が高くなるために、本発明の無機有機ハイ

ブリッド膜被覆ステンレス箔を基板として用いた場合の絶縁性の信頼性が高くなる。より好ましくは、 $R_{a s} \leq T f / 20$ である。

本発明のステンレス箔基材の表面の平均粗度 $R_{a s}$ と、本発明の無機有機ハイブリッド被膜表面の平均粗度 $R_{a f}$ は、それぞれ通常の機械的な接触式粗度計、原子間力顕微鏡 (A F M)、あるいはレーザー顕微鏡を用いて測定できるが、その表面粗度に最も適した方法を用いるべきである。例えば、非常に滑らかな表面であれば、通常の機械的な接触式粗度計では精度が出ないので、レーザー顕微鏡もしくは A F M を用いるべきである。

本発明の無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔は以下のように製造することができる。まず、最終的な焼き付け工程で得られる被膜中の水素濃度 $[H]$ (mol / l) とシリコン濃度 $[Si]$ (mol / l) の比が $0.1 \leq [H] / [Si] \leq 10$ となるようなゾルを調製する。次いで、調製したゾルをステンレス箔基板上に塗布し、乾燥する。最後に乾燥した後に焼付けを行うことによって、無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔を製造することが出来る。

上記ゾルの調製は以下の様になされる。すなわち、単独または2種以上のオルガノアルコキシシラン、もしくは単独または2種以上のオルガノアルコキシシランと単独または2種以上のアルコキシシランの混合物を出発原料とし、これを有機溶媒で希釈し、希釈液を攪拌しながら酢酸水溶液を添加して加水分解を行うことで得られる。ここで、オルガノアルコキシシランは、一般式 $R_n Si (OR')_{4-n}$ (R および R' は水素原子および/または有機基、 n は1から3までの整数の中から選ばれる) で表され、 $-OR'$ 基は加水分解されるため、 R' は焼き付け後の無機有機ハイブリッド被膜中に殆ど残らないが、 Si に直接結合している R は加水分解を受けず

、焼き付け後の無機有機ハイブリッド被膜中にそのまま残存する。
 また、アルコキシシランは、一般式 $\text{Si}(\text{OR}')_4$ (R' は水素原子および／または有機基) で表され、 $-\text{OR}'$ 基は加水分解されるため、 R' は焼き付け後の無機有機ハイブリッド被膜中に殆ど残らない。従って、上記ゾルの出発原料は、オルガノアルコキシシラン (一般式 $\text{R}_n\text{Si}(\text{OR}')_{4-n}$) の R 中の H の総モル数 $[\text{H}]$ と出発原料中の Si の総モル数 $[\text{Si}]$ の比 $[\text{H}] / [\text{Si}]$ が 0.1 以上 10 以下となるようにする。

上記ゾル調製の出発原料であるオルガノアルコキシシラン (一般式 $\text{R}_n\text{Si}(\text{OR}')_{4-n}$) の有機基または水素原子である R としては、水素、または炭素数 1 から 5 までのアルキル基またはその置換体、または炭素数 6 から 10 までのアリール基およびその置換体、またはカルボキシル基などがあげられる。アリール基は N 、 O または S を含む複素環であってもよい。オルガノアルコキシシラン (一般式 $\text{R}_n\text{Si}(\text{OR}')_{4-n}$) は、 n が 2 または 3 の場合、 R は同一であっても異なってもよく、 R' としては炭素数 1 から 6 までのアルキル基があげられる。また、 n が 1 以下の場合、 R' は同一であっても異なってもよい。

オルガノアルコキシシランの好適な例として、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、ジメトキシメチル-3, 3, 3-トリフルオロプロピルシラン、ジイソブチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ジメトキシジメチルシラン、ジエトキシジメチルシラン、フェニルトリエトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン

、アミノプロピルトリエトキシシラン、アミノエチルアミノプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。ゾルの調製における出発原料としては、これらの単独または2種以上の混合物が好適に用いられる。

上記ゾル調製の出発原料として加え得るアルコキシシラン（一般式 $\text{Si}(\text{OR}')_4$ ）としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン等が例として挙げられる。

本発明で用いられる無機有機ハイブリッド被膜の原料は、無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔の優れた性能を損なわない限りにおいては、不純物を含むものであってもまた、膜形成時の反応を制御する目的で化合物が添加されたものであってもよい。さらに上記ゾル調製の出発原料には、加水分解・脱水縮合反応を制御する目的で、B、Al、Ge、Ti、Y、Zr、Nb、Ta等から選ばれる一種類以上の金属元素または半金属元素Mのアルコキシドおよび／またはオルガノ金属アルコキシドを含んでいてもよい。これらのアルコキシドおよび／またはオルガノアルコキシドは、加水分解によって、一般に、シリコンのオルガノアルコキシドやアルコキシドに比べて反応性の高い加水分解物を生成するので、より低温、短時間での膜形成が可能となる。また、脱水縮合の未反応部分である SiOH 基の膜中での量を減らすこととなり、膜の絶縁性を向上させることができる。

また、該無機有機ハイブリッド被膜中の無機骨格はSi以外の前記金属元素または半金属元素Mと酸素原子から成るM—O—M結合、M—O—Si結合を含んでいてもよい。この様なSi以外の金属元素または半金属元素Mの被膜中の総モル量は、被膜中のSiのモル量の25%以下であることが、本発明の無機有機ハイブリッド膜

被覆ステンレス箔の優れた性能を損なわないために必須である。また、本発明とは別の目的で被膜の上に、さらに無機膜や有機膜を積層させたステンレス箔としても良い。

上記ゾルの調製に用いる有機溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等の各種アルコール、アセトン、トルエン、キシレン等から選ばれる単独または混合の有機溶媒が好適に用いられる。ここで、オルガノアルコキシシランの総モル数、またはオルガノアルコキシシランとアルコキシシランの総モル数と有機溶媒の総モル数との比は1 : 1程度となるようにする。

加水分解の触媒として好適には酢酸水溶液を添加する。酢酸水溶液の添加量は、水のモル数が全アルコキシ基のモル数の1倍以上2倍以下になるように、かつ、酢酸のモル数が全アルコキシ基のモル数の0.001~0.1倍となるようにする。ここで、酢酸水溶液の滴下時に発熱があるときは、特にゆっくり滴下するか、液を冷却しながら滴下する。なお、全アルコキシ基のモル数の2倍超の水を添加すると、成膜時に用いる塗布液の寿命が著しく短くなり、塗布液が保存中にゲル化するために好ましくない。また、酢酸の代わりに、塩酸やリン酸等も好適に用いられる。

調製した無機有機ハイブリッド被膜形成用ゾルは、必要な膜厚などに応じてメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等の各種アルコール、アセトン、トルエン、キシレン等から選ばれる単独または混合の有機溶媒または水で希釈して用いても良く、逆に、加水分解後に溶媒として用いた、あるいは加水分解で生成したアルコール等を常圧あるいは減圧下で留去しても良い。通常1回の塗布で得られる膜厚が、0.05~5 μm 程度になるように調製する。水での希釈は、保存中の塗布液のゲル化を防止するために、塗布直前に行うことが好ましい。

基材への塗布は、バーコート法、ロールコート法、スプレーコート法、ディップコート法、スピncコート法等の公知の方法で行う。ステンレス箔基材表面の平均粗度 $R_{a s}$ と、無機有機ハイブリッド膜の厚さ T_f が、 $0.05 \mu m \leq T_f \leq 5 \mu m$ と $R_{a s} \leq T_f / 2$ を、好ましくは $R_{a s} \leq T_f / 10$ を同時に満してれば、ゾルの表面張力によりその表面が非常に平滑になり、焼き付け後の無機有機ハイブリッド膜表面の平均粗度 $R_{a f}$ が $0.02 \mu m$ 以下となる。

塗布後には、 $100^{\circ}C \sim 150^{\circ}C$ 、5分間 \sim 10分間乾燥し、その後焼き付けを行う。焼き付け温度は $200^{\circ}C$ から $600^{\circ}C$ の間、好ましくは $300^{\circ}C \sim 500^{\circ}C$ の間で窒素中または空気中または Ar 等不活性ガス中で5分 \sim 2時間程度行えばよい。この熱処理により脱水縮合反応が促進され、無機有機ハイブリッド被膜が形成される。この焼き付け工程において、昇温速度は工程上可能な限り小さくする方が好ましい。昇温速度が $200^{\circ}C / 分$ 以上の場合、脱水縮合反応が急激に起こりすぎて被膜の健全性、特に被膜表面の平坦性に問題が出たり、クラックを生じる可能性がある。また、焼き付け温度はオルガノアルコキシドの有機基の種類に応じて設定する。焼き付け温度が $600^{\circ}C$ 超の場合、焼き付け時間が短くても脱水縮合反応が十分進行するものの、有機基の種類によっては、熱分解や酸化が起こり、被膜の健全性が損なわれる可能性がある。逆に焼き付け温度が $200^{\circ}C$ 未満の場合、十分な脱水縮合反応を進行させるために非常に長い処理時間を要することとなり、工業的観点から見て好ましくない。

次に、本発明の第2の側面について説明する。

無機ポリマーは、 M （金属又は半金属） $-O$ （酸素） $-M$ の無機結合で主骨格が構成されているポリマーである。特に、 M が Si の

場合は、シロキサン結合と呼ばれる。すべてのMがSiであって、そのSiが4配位のSiO₄の4面体ユニットを構成している場合、無機ポリマーはSiO₂ガラスになる。

しかし、Siは、Cと同様に、Si-CH₃、Si-C₆H₅、Si-Hのように、Siが直接、有機基やH（水素）と化学結合することができる。Siの4つの結合手の内、1個だけSi-R（Rは有機基又はH）結合を形成し、残りの3個はSi-OであるSiでシロキサン結合が形成された場合は、シルセスキオキサンと呼ばれる無機ポリマーとなる。Siの4つの結合手の内、2個がSi-R結合を形成し、残りの2個がSi-Oである場合は、シリコンオイル等に見られる直鎖状のポリマーとなる。

本発明の第2の側面においては、無機ポリマーの一部又は全てが、前述のようなSiの4つの結合手の内、1個又は2個がSi-R結合が形成されているSiであることができる。このように無機ポリマーを構成するSiの一部又は全てが水素及び／又は有機基と結合したポリマーを、水素は有機基ではないが、本明細書では本発明の第1の側面と同様に、広く無機有機ハイブリッドという。

本発明の無機ポリマーまたは無機有機ハイブリッドは、シロキサン結合以外のM-O結合を含んでもよく、MとしてB、Al、Ti、Zr、Nb、Ta、W、P等が挙げられる。Si-O結合とM-O結合の和に対するM-O結合の割合は、10%以内であることが望ましい。B、Al、Ti、Zr、Nb、Ta、W、P等のSi以外の成分は、Si-O結合の生成を促進する効果がある。しかしながら、10%を超えた場合、Mそのものの水酸化物、酸化物の微粒子の凝集体ができてしまう恐れがある。無機ポリマーあるいは無機有機ハイブリッドの組成は、目的によって任意に選んで組み合わせることができる。

太陽電池等の基板として使われる場合は、絶縁性とデバイス層との密着性が要求される。最上部の無機有機ハイブリッドまたは無機ポリマー膜は、その上に積層するデバイス層との密着性に優れる組成を選ぶことが好ましい。このためには、最上部の無機有機ハイブリッドまたは無機ポリマー膜とデバイス層の熱膨張係数を近くすることが重要である。一般に、デバイス層は、無機系の半導体組成であるので、無機有機ハイブリッド膜に含まれる有機基をできるだけ減らして SiO_2 に近づけること、又は、 Si と化学結合する成分として水素を選択することが好ましい。このような組成にした最上部の無機ポリマーまたは無機有機ハイブリッド層は、熱膨張係数は小さくなるが、硬く、ポリマー硬化時にクラックを発生しやすいため、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ より薄い膜厚しか得られない。一般に、ステンレス箔は、平均的な表面粗さが $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であっても、母材の介在物に起因する局所的に激しい凹凸を有するので、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ より薄い場合は、局所的な凸部が被覆されず、絶縁性が確保できない。したがって、無機有機ハイブリッド膜に含まれる有機基をできるだけ減らして SiO_2 に近づけた膜や、 SiO_2 膜そのもの、又は、 Si と化学結合する成分として H を選択した膜の一層だけでは、十分な絶縁性が得られない。

最上部の無機有機ハイブリッドポリマーが、ポリマーを構成する Si の一部又は全てが H と結合している場合、 Si に対する H のモル比は 1.0 以下であることが望ましい。この比が 1.0 より大きい場合は、最上部の膜が柔らかく、疵等の欠陥が入りやすくなるため、好ましくない。この比が 0 の場合は、 SiO_2 膜そのものとなる。

最下部の無機有機ハイブリッド膜は、絶縁性確保のために厚膜化が容易な組成を選ぶことが効果的である。好ましい膜厚範囲は、 0

・ $5\ \mu\text{m}$ 以上 $5\ \mu\text{m}$ 以下である。 $0.5\ \mu\text{m}$ より薄い場合は、前述したように基板の局所的な凸部が被覆されず、絶縁が確保できない。また、 $5\ \mu\text{m}$ より厚くすると、ポリマー硬化時の体積収縮が大きくなるため、無機有機ハイブリッド膜にクラックが発生し易くなる。厚膜化が容易な組成とは、例えば、Siに化学結合しているRが嵩高いアルキル基で、Siに対するRのモル比が高いものが挙げられる。このような組成のポリマー膜は有機成分が多いため、熱膨張係数が高くなり、その上に積層するデバイス層との熱膨張係数差が大きくなる。このため、製造プロセス中にデバイス層にクラックを誘発し、歩留まりが低下する。したがって、デバイス層との密着が良好な組成の最上部膜と厚膜化が容易な最下部膜と組み合わせることによって、デバイス層との密着性と絶縁性を両立させることができる。

最上部と最下部の層の間に、最上部と最下部の層の中間の熱膨張係数を有する第3層を挟み込んで、密着性を向上させることもできる。第3層の膜厚としては、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上 $5.0\ \mu\text{m}$ 以下が望ましい。 $0.2\ \mu\text{m}$ より薄い場合、第3層を入れて密着性を改善する効果が見られない。 $5.0\ \mu\text{m}$ より厚い場合、ポリマー成膜時の体積収縮によるクラックが発生し易くなる。さらに、第4層、第5層を挿入することも可能であるが、全体としての膜厚は $10\ \mu\text{m}$ 以下にすることが望ましい。膜厚が $10\ \mu\text{m}$ を超えると、ポリマー層からの脱ガス成分が大きくなるため、デバイス層に悪影響を及ぼす恐れがある。

特に、下部の無機有機ハイブリッド膜は、ポリマーを構成するSiの少なくとも一部が炭素数1以上4以下のアルキル基と結合している場合、耐熱性と厚膜の成膜が両立する。炭素数が4を超えたアルキル基の場合は、著しく耐熱性が低くなり、シリコン系の太陽電

池セル形成時の200℃程度の熱処理でも熱分解するため、200℃未満の低温プロセスで作製可能なデバイス等に用途が限定される。アルキル基以外の有機基の場合も、耐熱性と厚膜の成膜の両立が困難である。例えば、フェニル基では耐熱が高いが剛直な構造になるため厚膜化が難しいし、エポキシ基では厚膜化は可能でも200℃の耐熱性が得られない。炭素数1以上4以下のアルキル基がメチル基の場合は、特に400～600℃以上の耐熱性があるので好ましい。メチル基/Siのモル比は0.2以上1.0以下であることが特に好ましい。この比が0.2より小さい場合は、無機有機ハイブリッド膜が硬くなるため、絶縁性を確保するだけの膜厚が得られない。この比が1.0より大きい場合は、膜が柔らかくなるため、最下部の膜を傷つけることなく上部の膜を形成することが困難になる。

本発明の無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔は、オルガノアルコキシシラン、テトラアルコキシシラン、トリアルコキシシランを出発原料として、加水分解して調製した複数のゾルをステンレス箔上に重ね塗りすることによって作製することができる。無機有機ハイブリッド膜の基本的な製法は本発明の第1の側面で説明したものと同様であることができ、ここでは詳しくは繰返さないが、以下、簡単に説明する。

オルガノアルコキシシランとしては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、ジメトキシジメチルシラン、ジエトキシジメチルシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロキシ

プロピルトリエトキシシラン、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、アミノプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。テトラアルコキシシランとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等が挙げられる。トリアルコキシシランとしては、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン等が挙げられる。ゾルの調製には、出発原料として、これらの中から単独又は2種以上を選んで用いる。

溶質となる出発原料を均一に分散、溶解できる有機溶媒中で、加水分解を行い、ゾルを調製することができる。有機溶媒として、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等の各種アルコール、アセトン、トルエン、キシレン等を用いることができる。加水分解後、溶媒として用いた、あるいは加水分解で生成したアルコール等を常圧あるいは減圧下で留去して塗布してもよい。作製したゾルは、必要な膜厚等に応じて有機溶媒又は水で希釈して用いてもよい。通常1回のコーティングで得られる膜厚が、0.2～2 μm 程度になるように希釈する。

加水分解は、出発原料中の全アルコキシ基のモル数に対して0.5～2倍の水を添加して行う。必要に応じて加水分解の触媒として酸を添加してもよい。酸としては、無機酸、有機酸とも使用可能である。また、B、Al、Ti、Zr、Nb、Ta、W、P等のアルコキシドをSiのアルコキシドの加水分解触媒として用いることもできる。Al、Ti、Zr、Nb、Ta、Wの金属アルコキシドは、いずれもアルコキシシランに比べて反応性が高いため、アルコキシ基の一部を β -ジケトン、 β -ケトエステル、アルカノールアミン、アルキルアルカノールアミン、有機酸等で置換したアルコキシド誘導体を使用してもよい。調製したゾルには、ポリジメチルシロ

キサン等のシリコンオイルや無機粒子を添加することができる。

ステンレス箔へのコーティングは、バーコート法、ロールコート法、スプレーコート法、ディップコート法、スピncコート法等で行うことができる。特に、ステンレス箔がコイル形状の場合は、オフセット方式又はグラビア方式によるロールコータで塗布することが連続処理が容易で好ましい。塗布後の乾燥は、板温が100～250℃で0.5～3分行うことが好ましい。2層目の成膜は、最下部の膜の乾燥処理後に行うことが好ましい。2層目の塗布後の乾燥も、板温が100～250℃で0.5～3分行うことが好ましい。3層以上重ね塗りを行う場合は、このプロセスを繰り返し行う。ステンレス箔に対して、特に前処理を行わなくても良好な密着性を示すが、必要に応じて、塗布前に前処理を行うこともできる。代表的な前処理としては、酸洗、アルカリ脱脂、クロメート等の化成処理、研削、研磨、ブラスト処理等があり、必要に応じて、これらを単独もしくは組み合わせて行うことができる。

ステンレス箔材としては、フェライト系ステンレス箔、マルテンサイト系ステンレス箔、オーステナイト系ステンレス箔等が挙げられる。ステンレス箔の厚さとしては100～10 μ mのものが挙げられる。ステンレス箔の表面は、ブライトアニール、バフ研磨等の表面処理を施してあってもよい。

実施例

以下、実施例で本発明を具体的に説明する。これらの実施例は本発明をよりよく説明するためのものであって、本発明を何ら制限するものではない。

耐クラック性は無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔を1%引っ張った後にSEM観察を行って膜表面のクラックの発生の有無

で判断した。

硬度は評価する無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔を石英板の上に固定した上で鉛筆硬度で評価し、4 H以上の硬度を高硬度とした。

耐熱性は、無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔を真空中で500℃で1時間熱処理した後に、SEM観察を行い、膜表面の平滑性が保持されているか否かおよび膜のクラック発生の有無によって確認した。

密着性は、JISで規定された基盤目試験により行った。石英板上に固定した無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔にカッターで1mm×1mm×100個の基盤目の傷を入れ（カッターの刃は膜を貫通してステンレス箔基材に達しているが、ステンレス箔基材を貫通していない）、傷を入れた部分に粘着テープを貼って剥がして100個の基盤目の内で剥がれずに残っていた個数をN（100）としたとき、 $N(100) \geq 90$ を高密着性と判断した。

絶縁性は、無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔の表面の、ある離れた5箇所⁶に1cm×1cm×厚さ10nm以下でAuをコーティングして電圧端子とし、ステンレス基材をアースとして、各電圧端子に10V/μm×Tf（μm）の電圧を被膜の厚み方向に印可し、被膜にかかっている共通の電圧をV、電圧端子に流れる電流の総和をI（A）としたときの、1cm²あたりの抵抗値 $R(1\text{cm}^2) = 5 \times V / I$ の値により評価し、 $R(1\text{cm}^2) \geq 1 \times 10^6 \Omega$ 以上で高絶縁性であると評価した。なお、Tfは上述の方法で測定した無機有機ハイブリッド被膜の膜厚（μm）である。

（実施例1）

ゾル調製の出発原料として10モルのメチルトリエトキシシランと10モルのテトラエトキシシランの混合物を用いた。この混合物

に 20 モルのエタノールを加えて良く攪拌した。その後、攪拌しながら、2 モルの酢酸と 100 モルの水を混合した酢酸水溶液を滴下し加水分解を行った。この様にして得たゾルに 100 モルのエタノールを加えて最終的なゾルを得た。

ディップコーティング法によって、大きさが $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ 、厚さ T_s が $70\text{ }\mu\text{m}$ で表面の平均粗度 $R_{a s}$ が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ であるステンレス箔の両面に前記ゾルを塗布した。ただし、ステンレス箔の上部 1 cm 程度は、引き上げのためのつかみ部分としてコーティングを行わなかった。引き上げ速度は 0.6 mm/秒 であった。塗布後、空气中で 100°C で 1 分間乾燥を行った。その後、窒素中で昇温速度 10°C/分 で室温から 400°C まで昇温し 400°C で 30 分間焼き付けて本発明の無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔を得た。

この様にして得られた無機有機ハイブリッド被膜の厚さ T_f は $0.6\text{ }\mu\text{m}$ であった。この被膜の表面の平均粗度 $R_{a f}$ は $0.015\text{ }\mu\text{m}$ と小さく、この無機有機ハイブリッド被膜の表面粗度が小さいことを示していた。この被膜中の水素濃度 $[H]$ (mol/l) とシリコン濃度 $[Si]$ (mol/l) の比 $[H]/[Si]$ の値は 1.7 であった。この被膜の 1 cm^2 の領域についての電気抵抗値 $R(1\text{ cm}^2)$ は $4.1 \times 10^7\text{ }\Omega$ であり絶縁性が高いことを示していた。この被膜の鉛筆硬度は 7 H であり、高硬度であることを示していた。また、この無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔に 1% の引っ張り歪みを与えて元に戻した後に、被膜表面を SEM 観察したところクラックは認められず、この被膜の耐クラック性が高いことを示していた。また、この無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔を真空中で 500°C で 1 時間熱処理して室温に戻した後に、SEM 観察したところ、被膜の表面にはクラックが認められず、被

膜の表面の平坦性についても特に変化が認められず、この被膜が耐熱性に優れていることを示していた。さらに、密着性に関しても、基盤目試験で $N(100) = 100$ であり、この無機有機ハイブリッド被膜とステンレス箔基材との密着性が高いことを示していた。

(実施例 2)

ゾル調製の出発原料として、1モルのメチルトリエトキシシランと19モルのテトラエトキシシランの混合物を用いた。この混合物に20モルのエタノールを加えて良く攪拌した。その後、攪拌しながら、2モルの酢酸と130モルの水を混合した酢酸水溶液を滴下し加水分解を行った。この様にして得たゾルに400モルのエタノールを加えて最終的なゾルを得た。

バーコーターを用いて、大きさが $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ 、厚さ T_s が $20\text{ }\mu\text{ m}$ で表面の平均粗度 $R_{a s}$ が $0.08\text{ }\mu\text{ m}$ であるステンレス箔の片面に前記ゾルを塗布した。ただし、ステンレス箔の上部 1 cm 程度は、ステンレス箔の固定部分としてコーティングを行わなかった。塗布後、空气中で 100°C で1分間乾燥を行った。その後、窒素中で昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で室温から 450°C まで昇温し、 450°C で10分間焼き付けて本発明の無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔を得た。

この様にして得られた無機有機ハイブリッド被膜の厚さ T_f は $0.3\text{ }\mu\text{ m}$ であった。この被膜の表面の平均粗度 $R_{a f}$ は $0.009\text{ }\mu\text{ m}$ と小さく、被膜の表面粗度が小さいことを示していた。この被膜中の水素濃度 $[H]$ (mol/l) とシリコン濃度 $[Si]$ (mol/l) の比 $[H]/[Si]$ の値は 0.16 であった。この被膜中の 1 cm^2 の領域についての電気抵抗値 $R(1\text{ cm}^2)$ は $7.6 \times 10^6\text{ }\Omega$ であり絶縁性が高いことを示していた。この被膜の鉛筆硬度は 8 H であり、高硬度であることを示していた。また、この無

機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔に1%の引っ張り歪みを与えて元に戻した後に、被膜表面をSEM観察したところクラックは認められず、この被膜の耐クラック性が高いことを示していた。また、この無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔を真空中で500℃で1時間熱処理して室温に戻した後に、SEM観察したところ、被膜の表面にはクラックが認められず、被膜の表面の平坦性についても特に変化が認められず、この無機有機ハイブリッド被膜が耐熱性に優れていることを示していた。さらに、密着性に関しても、基盤目試験で $N(100) = 100$ であり、この無機有機ハイブリッド被膜とステンレス箔基材との密着性が高いことを示していた。

(実施例3)

ゾル調製の出発原料として19モルのメチルトリエトキシシランと1モルのテトラエトキシシランの混合物を用いた。この混合物に20モルのエタノールを加えて良く攪拌した。その後、攪拌しながら、2モルの酢酸と80モルの水を混合した酢酸水溶液を滴下し加水分解を行った。この様にして得たゾルに150モルのエタノールを加えて最終的なゾルを得た。

実施例1と同様にして、大きさが $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ 、厚さ T_s が $70\text{ }\mu\text{ m}$ で表面の平均粗度 $R_{a s}$ が $0.1\text{ }\mu\text{ m}$ であるステンレス箔に、ディップコーティング法によるゾルの塗布を行い、さらに、乾燥、焼き付けを行い、本発明の無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔を得た。

この様にして得られた無機有機ハイブリッド被膜の厚さ T_f は $0.6\text{ }\mu\text{ m}$ であった。この被膜の表面の平均粗度 $R_{a f}$ は $0.010\text{ }\mu\text{ m}$ と小さく、被膜の表面粗度が小さいことを示していた。この被膜中の水素濃度 $[H]$ (mol/l) とシリコン濃度 $[Si]$ (mol/l) の比 $[H]/[Si]$ は3.0であった。この被膜の1

cm^2 の領域についての電気抵抗値 R (1 cm^2) は $3.3 \times 10^7 \Omega$ であり絶縁性が高いことを示していた。この被膜の鉛筆硬度は 6 H であり高硬度であることを示していた。また、この無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔に 1 % の引っ張り歪みを与えて元に戻した後に、被膜表面を SEM 観察したところクラックは認められず、この被膜の耐クラック性が高いことを示していた。また、この無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔を真空中で 500°C で 1 時間熱処理して室温に戻した後に、SEM 観察したところ、被膜の表面にはクラックが認められず、被膜の表面の平坦性についても特に変化が認められず、この被膜が耐熱性に優れていることを示していた。さらに、密着性に関しても、碁盤目試験で $N(100) = 100$ であり、この無機有機ハイブリッド被膜とステンレス箔基材との密着性が高いことを示していた。

(実施例 4)

ゾル調製の出発原料として 10 モルのジメトキシジメチルシランと 10 モルのテトラエトキシシランの混合物を用いた。この混合物に 20 モルのエタノールを加えて良く攪拌した。その後、攪拌しながら、2 モルの酢酸と 100 モルの水を混合した酢酸水溶液を滴下し加水分解を行った。この様にして得たゾルに 200 モルのエタノールを加えて最終的なゾルを得た。

実施例 1 と同様にして、大きさが $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ 、厚さ T_s が $70 \mu\text{m}$ で表面の平均粗度 $R_{a s}$ が $0.1 \mu\text{m}$ であるステンレス箔に、ディップコーティング法によるゾルの塗布を行い、さらに、乾燥、焼き付けを行い、本発明の無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔を得た。

この様にして得られた無機有機ハイブリッド被膜の厚さ T_f は $0.5 \mu\text{m}$ であった。この被膜の表面の平均粗度 $R_{a f}$ は 0.012

μm と小さく、被膜の表面粗度が小さいことを示していた。この被膜中の水素濃度 $[\text{H}]$ (mol/l) とシリコン濃度 $[\text{Si}]$ (mol/l) の比 $[\text{H}] / [\text{Si}]$ は 3.0 であった。この被膜の 1cm^2 の領域についての電気抵抗値 R (1cm^2) は $5.3 \times 10^7 \Omega$ であり絶縁性が高いことを示していた。この被膜の鉛筆硬度は 5H であり高硬度であることを示していた。また、この無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔に 1% の引っ張り歪みを与えて元に戻した後に、被膜表面を SEM 観察したところクラックは認められず、この被膜の耐クラック性が高いことを示していた。また、この無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔を真空中で 500°C で 1 時間熱処理して室温に戻した後に、SEM 観察したところ、被膜の表面にはクラックが認められず、被膜の表面の平坦性についても特に変化が認められず、この被膜が耐熱性に優れていることを示していた。さらに、密着性に関しても、碁盤目試験で $N(100) = 100$ であり、この無機有機ハイブリッド被膜とステンレス箔基材との密着性が高いことを示していた。

(比較例 1)

ゾル調製の出発原料として 20 モルのテトラエトキシシランを用いた。これに 20 モルのエタノールを加えて良く攪拌した。その後、攪拌しながら、2 モルの酢酸と 100 モルの水を混合した酢酸水溶液を滴下して加水分解を行った。この様にして得たゾルに 100 モルのエタノールを加えて最終的なゾルを得た。

実施例 1 と同様にして、大きさが $10\text{cm} \times 10\text{cm}$ 、厚さ T_s が $70\mu\text{m}$ で表面の平均粗度 $R_{a s}$ が $0.1\mu\text{m}$ であるステンレス箔にディップコーティング法によるゾルの塗布を行い、さらに、乾燥、焼き付けを行い、本発明の無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔を得た。

この様にして得られた被膜の厚さ T_f は $0.7 \mu\text{m}$ であった。この被膜の表面の平均粗度 R_{af} は $0.012 \mu\text{m}$ と小さく、この膜の表面粗度が小さいことを示していた。この被膜中の水素濃度 $[H]$ (mol/l) とシリコン濃度 $[Si]$ (mol/l) の比 $[H]/[Si]$ の値は 0.01 であった。この被膜の 1 cm^2 の領域についての電気抵抗値 $R (1 \text{ cm}^2)$ は $8.9 \times 10^6 \Omega$ であり絶縁性が高いことを示していた。この被膜の鉛筆硬度は $8H$ であり高硬度であることを示していた。しかしながら、このステンレス箔に 1% の引っ張り歪みを与えて元に戻した後に、被膜表面を SEM 観察したところ多数のクラックが認められ、この被膜の耐クラック性が低いことを示していた。この無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔を真空中で 500°C で 1 時間熱処理して室温に戻した後に、SEM 観察したところ、この被膜の表面にクラックが認められず、この被膜の表面の平坦性についても特に変化が認められず、この被膜が耐熱性に優れていることを示していた。ただし、密着性に関しては、碁盤目試験で $N(100) = 76$ であり、この被膜とステンレス箔基材との密着性に問題があることを示していた。ただし、この試験では、密着性に問題があったと言うよりは、膜の可撓性が低くて碁盤目を入れた時点で被膜の健全性が大きく損なわれた結果である可能性がある。

(比較例 2)

ゾル調製の出発原料として 18 モルのジヘキシルジエトキシシランと 2 モルのプロピルトリエトキシシランの混合物を用いた。この混合物に 20 モルのエタノールを加えて良く攪拌した。その後、攪拌しながら、 2 モルの酢酸と 80 モルの水を混合した酢酸水溶液を滴下して加水分解を行った。この様にして得たゾルに 300 モルのエタノールを加えて最終的なゾルを得た。

実施例 1 と同様にして、大きさが $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ 、厚さ T_s が $70\text{ }\mu\text{m}$ で表面の平均粗度 $R_{a s}$ が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ であるステンレス箔にディップコーティング法によるゾルの塗布を行い、さらに、乾燥、焼き付けを行い、本発明の無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔を得た。

この様にして得られた被膜の厚さ T_f は $0.55\text{ }\mu\text{m}$ であった。この無機有機ハイブリッド被膜の表面の平均粗度 $R_{a f}$ は $0.018\text{ }\mu\text{m}$ と小さく、この被膜の表面粗度が小さいことを示していた。この被膜中の水素濃度 $[H]$ (mol/l) とシリコン濃度 $[Si]$ (mol/l) の比 $[H]/[Si]$ は 24.5 であった。この被膜の 1 cm^2 の領域についての電気抵抗値 $R(1\text{ cm}^2)$ は $2.5 \times 10^7\text{ }\Omega$ であり、絶縁性が高いことを示していた。ところが、この被膜の鉛筆硬度は $2B$ であり、硬度が低いことを示していた。この無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔に 1% の引っ張り歪みを与えて元に戻した後に、被膜表面を SEM 観察したところクラックは認められず、この被膜の耐クラック性が高いことを示していた。ところが、この無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔を真空中で 500°C で 1 時間熱処理して室温に戻して肉眼で見ると、既に表面平坦性が失われていることが認められ、SEM 観察によってもこのことが確認され、この被膜の耐熱性が低いことを示していた。密着性に関しては、基盤目試験で $N(100) = 100$ であり、この無機有機ハイブリッド被膜とステンレス箔基材との密着性が高いことを示していた。

(実施例 5)

メチルトリエトキシシラン 0.5 モル、テトラメトキシシラン 0.5 モルを 2-エトキシエタノール 3 モル中に分散させる。酢酸 0.08 モルを触媒とし、水 2 モルを加えて、加水分解することによ

り、ゾル A を調製した。トリエトキシシラン 0.5 モル、テトラメトキシシラン 0.5 モルを 2-エトキシエタノール 6 モル中に分散させる。酢酸 0.02 モルを触媒とし、水 2 モルを加えて、加水分解することにより、ゾル B を調製した。

マイクログラビア方式の塗工機を用い、厚さ $70\text{ }\mu\text{m}$ 、幅 150 mm 、長さ 100 m の SUS 304 のブライトアニール処理を施したステンレス箔（表面粗さ $R_a = 0.03\text{ }\mu\text{m}$ ）に、直径 2 cm のグラビアロールを用いて、調製したゾル A を塗工した。グラビアロールのセル容積は 10 cm^3 、転移率は 0.33 であった。塗工後、ステンレス箔を 170°C の乾燥炉に搬送し、1 分で通過させ、巻き取りを行った。次に、最上部膜として、直径 2 cm 、セル容積は 18 cm^3 、転移率は 0.33 のグラビアロールを用いてゾル B を塗工した。塗工後、ステンレス箔を 170°C の乾燥炉に搬送し、1 分で通過させ、 350°C の加熱炉で 2 分の熱処理を施し、巻き取りを行った。下部膜は $0.8\text{ }\mu\text{m}$ 、上部膜は $0.3\text{ }\mu\text{m}$ の膜厚であった。

被覆膜の絶縁抵抗は、電極面積 1 cm^2 の白金電極を 10 個形成し、電極表面とステンレス箔裏面間に 5 V の電圧をかけて、面積抵抗が $1\text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上の個数で調べたところ、絶縁達成電極は 10 個で良好であった。

耐熱性は、無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔を真空中 400°C 30 分の熱処理を行った後に、碁盤目試験により行った。石英板上に固定した無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔にカッターで $1\text{ mm} \times 1\text{ mm} \times 100$ 個の碁盤目の傷を入れ傷を入れた部分にスコッチテープを貼って剥がして、100 個の碁盤目の内で剥がれずに残っている個数を $N(100)$ としたとき、 $N(100) = 100$ で良好であった。

デバイス層との密着性は、熱膨張係数の小さいMoをスパッタにより成膜し、前記と同様の基盤目試験の評価を行った。N(100) = 95で良好であった。

(実施例6)

メチルトリエトキシシラン1モルをエタノール6モル中に分散させる。酢酸0.08モルを触媒とし、水3モルを加えて、加水分解することにより、ゾルCを調製した。テトラメトキシシラン1モルをエタノール6モル中に分散させる。酢酸0.02モルを触媒とし、水3モルを加えて、加水分解することにより、ゾルDを調製した。

厚さ60 μm 、100 mm角のSUS430のブライトアニール処理を施したステンレス箔（表面粗さ $R_a = 0.03 \mu\text{m}$ ）に、バーコータ#10を用いて、ゾルCを塗布し、200℃のオーブンで1分乾燥した。その上に、ディップコータで引上げ速度2 mm/secでゾルDを塗布し、200℃のオーブンで1分乾燥した。さらに、400℃の電気炉で窒素中30分の熱処理を行った。下部膜は1.3 μm 、上部膜は0.5 μm の膜厚であった。

実施例5と同様の評価を行った。

被覆膜の絶縁抵抗は、絶縁達成電極は10個で良好であった。

無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔を真空中400℃30分の熱処理を行った後の基盤目試験の結果はN(100) = 100で、耐熱性は良好であった。

スパッタ成膜したMoの基盤目試験の結果はN(100) = 90で良好であった。

(実施例7)

メチルトリメトキシシラン0.2モル、テトラメトキシシラン0.8モルを2-エトキシエタノール3モル中に分散させる。酢酸0

． 0 8 モルを触媒とし、水 2 モルを加えて、加水分解することによりゾルを調製し、質量平均分子量 8 0 0 のポリジメチルシロキサンを 0 . 0 1 モル添加し、ゾル E を調製した。トリエトキシシラン 0 . 2 モル、テトラメトキシシラン 0 . 8 モルを 2 - エトキシエタノール 6 モル中に分散させる。酢酸 0 . 0 2 モルとテトラエトキシチタン 0 . 0 2 モルを触媒とし、水 2 モルを加えて加水分解することにより、ゾル F を調製した。

厚さ 1 0 0 μ m、1 0 0 m m 角の S U S 4 3 0 のバフ研磨を施したステンレス箔（表面粗さ $R_a = 0 . 0 2 \mu$ m）に、バーコータ # 1 4 を用いて、ゾル E を塗布し、2 0 0 $^{\circ}$ C のオーブンで 1 分乾燥した。その上に、ディップコータで引上げ速度 2 m m / s e c でゾル F を塗布し、2 0 0 $^{\circ}$ C のオーブンで 1 分乾燥した。さらに、4 0 0 $^{\circ}$ C の電気炉で窒素中 3 0 分の熱処理を行った。下部膜は 3 . 0 μ m、上部膜は 0 . 5 μ m の膜厚であった。

被覆膜の絶縁抵抗は、絶縁達成電極は 1 0 個で良好であった。

無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔を真空中 4 0 0 $^{\circ}$ C 3 0 分の熱処理を行った後の碁盤目試験の結果は $N (1 0 0) = 9 5$ で、耐熱性は良好であった。

スパッタ成膜した M o の碁盤目試験の結果は $N (1 0 0) = 9 0$ で良好であった。

（比較例 3）

厚さ 7 0 μ m、1 0 0 m m 角の S U S 3 0 4 のブライトアニール処理を施したステンレス箔（表面粗さ $R_a = 0 . 0 3 \mu$ m）に、バーコータ # 7 を用いて、実施例 5 で調製したゾル A を塗布し、2 0 0 $^{\circ}$ C のオーブンで 1 分乾燥し、4 0 0 $^{\circ}$ C の電気炉で窒素中 3 0 分の熱処理を行った。膜厚は 1 . 2 μ m であった。

被覆膜の絶縁抵抗は、絶縁達成電極は 1 0 個で良好であった。

無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔を真空中 400°C 30 分の熱処理を行った後の碁盤目試験の結果は $N(100) = 95$ で、耐熱性は良好であった。

スパッタ成膜した Mo は、真空チャンバーから出した直後に剥離し、デバイス層との密着性が悪いことが示唆された。

(比較例 4)

厚さ $70\ \mu\text{m}$ 、 $100\ \text{mm}$ 角の SUS 304 のブライトアニール処理を施したステンレス箔（表面粗さ $R_a = 0.03\ \mu\text{m}$ ）に、バーコータ #3 を用いて、実施例 1 で調製したゾル B を塗布し、 200°C のオーブンで 1 分乾燥し、 400°C の電気炉で窒素中 30 分の熱処理を行った。膜厚は $0.4\ \mu\text{m}$ であった。

被覆膜の絶縁抵抗は、絶縁達成電極が 1 個で不良であった。

無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔を真空中 400°C 30 分の熱処理を行った後の碁盤目試験の結果は $N(100) = 100$ で、耐熱性は良好であった。

スパッタ成膜した Mo の碁盤目試験の結果は $N(100) = 90$ で良好であった。

産業上の利用可能性

本発明は、第 1 に、ステンレス箔に無機有機ハイブリッド膜を被覆することで耐熱性、加工性、平坦性、絶縁性等に優れたステンレス箔を提供するものである。従って、これを電子材料の基板等へ応用した場合、高温や厳しい加工等の極限のプロセス条件に適合すると共に、可撓性を有する、または軽量化が図られた各種電子機器が実現され、その工業的効果は甚大である。本発明によれば、第 2 に、複数層のシリカ膜で被覆されたステンレス箔が得られ、太陽電池をはじめ各種電気・電子部品用に軽量で可とう性を備えた絶縁基板

を提供することができる。このステンレス箔は、絶縁性、耐熱性、デバイス層との密着性に優れていることから、特に、デバイス作製中に400℃以上の高温処理プロセスが入る場合に有効である。

請 求 の 範 囲

1. シロキサン結合を主とする無機の三次元網目構造を骨格とし、該骨格の架橋酸素の少なくとも一個を有機基および／または水素原子で置換した無機有機ハイブリッド膜であって、該膜中の水素濃度 $[H]$ (mol/l) とシリコン濃度 $[Si]$ (mol/l) の比 $[H] / [Si]$ が $0.1 \leq [H] / [Si] \leq 10$ を満足する無機有機ハイブリッド膜がステンレス箔基材の片面または両面に被覆されてなることを特徴とする無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔。

2. 前記有機基がアルキル基、アリール基、水酸基、カルボキシル基、アミノ基から選ばれる1種以上である請求項1記載の無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔。

3. 前記無機有機ハイブリッド膜表面の平均粗度 R_{af} が $R_{af} \leq 0.02 \mu\text{m}$ を満足する請求項1、または請求項2記載の無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔。

4. 前記無機有機ハイブリッド膜の厚さ T_f が、 $0.05 \mu\text{m} \leq T_f \leq 5 \mu\text{m}$ を満たす請求項1～3のいずれか一項記載の無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔。

5. 前記無機有機ハイブリッド膜の厚さ T_f 及び前記ステンレス箔基材の厚さ T_s が、 $T_f \leq T_s / 20$ を満たす請求項1～4のいずれか一項記載の無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔。

6. 前記無機有機ハイブリッド膜の厚さ T_f 及び前記ステンレス箔基材の表面の平均粗度 R_{as} が、 $R_{as} \leq T_f / 2$ を満たす請求項1～5のいずれか一項記載の無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔。

7. シロキサン結合を主体とする複数の無機有機ハイブリッド膜

で被覆されたステンレス箔であって、前記各無機有機ハイブリッド膜を構成するSiの少なくとも一部が有機基又は水素の一方又は双方と化学結合しているが、前記複数の無機有機ハイブリッド膜のうち最上層は無機SiO₂膜であってもよく、前記複数の無機有機ハイブリッド膜（無機SiO₂膜を含む）の隣接する膜どうしの組成が異なることを特徴とする無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔。

8. 前記複数の無機有機ハイブリッド膜の内、上部の無機有機ハイブリッド膜の熱膨張係数が下部の無機有機ハイブリッド膜の熱膨張係数より小さい請求項7記載の無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔。

9. 最上部の膜がSiO₂膜である請求項7または8記載の無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔。

10. 最上部の無機有機ハイブリッド膜が、その膜を構成するSiの少なくとも一部が水素と結合しているが有機基と結合していない無機有機ハイブリッド膜である請求項7または8記載の無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔。

11. 前記最上部の無機有機ハイブリッド膜のH/Siのモル比が1.0以下である請求項7～10のいずれか1項に記載の無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔。

12. 前記最上部の無機有機ハイブリッド膜が0.5 μm以下の厚さを有する請求項7～11のいずれか1項に記載の無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔。

13. 前記複数の無機有機ハイブリッド膜の内、最下部の無機有機ハイブリッド膜が、その膜を構成するSiの少なくとも一部が炭素数1～4のアルキル基と結合している無機有機ハイブリッド膜である請求項7～12のいずれか1項に記載の無機有機ハイブリッド

膜被覆ステンレス箔。

14. 前記アルキル基がメチル基である請求項13記載の無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔。

15. 前記最下部の無機有機ハイブリッド膜のメチル基／Siのモル比が0.2以上1.0以下である請求項14記載の無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔。

16. 前記最下部の無機有機ハイブリッド膜が0.5～5 μm の厚さを有する請求項7～15のいずれか1項に記載の無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔。

17. 小さい熱膨張係数を有する最上部の無機有機ハイブリッド膜と大きい熱膨張係数を有する最下部の無機有機ハイブリッド膜の間にさらに中間の熱膨張係数を有する無機有機ハイブリッド膜を有する請求項7～16のいずれか1項に記載の無機有機ハイブリッド膜被覆ステンレス箔。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/10087

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ B32B15/08, C23C26/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ B32B15/08, C23C26/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-38093 A (Suzuka Fuji Xerox Co., Ltd.), 06 February, 2002 (06.02.02), (Family: none)	1-17
A	JP 9-77509 A (Yamamura Glass Co., Ltd.), 25 March, 1997 (25.03.97), (Family: none)	1-17

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search
11 November, 2003 (11.11.03)

Date of mailing of the international search report
25 November, 2003 (25.11.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)).

Int. Cl⁷ B32B 15/08, C23C 26/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int, Cl⁷ B32B 15/08, C23C 26/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-38093 A (鈴鹿富士ゼロックス株式会社) 2002.02.06 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 9-77509 A (山村硝子株式会社) 1997.03.25 (ファミリーなし)	1-17

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11.11.03

国際調査報告の発送日

25.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木正紀



4E

8520

電話番号 03-3581-1101 内線 3423